

# SURFACE-TREATED RESIN MOLDED ITEM

(1)

**Publication number:** JP11256094

**Publication date:** 1999-09-21

**Inventor:** YAMAMOTO TETSUYA; NAKA AKIO

**Applicant:** NIPPON CATALYTIC CHEM IND

**Classification:**

- **International:** *C08J7/04; B32B27/30; C09D133/00; C08J7/00;  
B32B27/30; C09D133/00;* (IPC1-7): C09D133/00;  
B32B27/30; C08J7/04

- **European:**

**Application number:** JP19980058589 19980310

**Priority number(s):** JP19980058589 19980310

**Report a data error here**

## Abstract of JP11256094

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a molded item having an excellent O<sub>2</sub> impermeability even in a high-humidity atmosphere by forming a surface-treated layer comprising a specific ratio of an organic metal compound and a (meth)acrylic polymer and a solvent and giving a specific O<sub>2</sub> permeability.

**SOLUTION:** This surface-treated resin molded item has a surface-treated layer comprising an organic metal compound and/or its hydrolyzed condensate of formula I: R<1>O1M(OR<2>)n (wherein M is a metallic element [e.g. Si]; R<1> is H, a lower alkyl, an aryl, vinyl, SH bonded directly to a C chain or 4 (meth) acryloyl; R<2> is H, a lower alkyl or the like; m is 0 or more; n is 1 or more; and m+n is equal to the valence of M), a (meth)acrylic polymer having one or more kinds of functional groups selected from the group of carboxyl, hydroxy and amide (e.g. polyacrylamide), and a solvent (e.g. water) where the ratio of the organic metal compound and/or its hydrolyzed condensate to the (meth) acrylic polymer is shown in the formula. The surface-treated resin molded item has an O<sub>2</sub> permeability at 20 deg.C, 90% RH of not more than 20 cc/m<2> .24 hr.atm.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

698

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-256094

(43)公開日 平成11年(1999)9月21日

(51)Int.Cl.\*

C 0 9 D 133/00

B 3 2 B 27/30

C 0 8 J 7/04

識別記号

F I

C 0 9 D 133/00

B 3 2 B 27/30

C 0 8 J 7/04

CE Y

A

CE Y P

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平10-58589	(71)出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	平成10年(1998)3月10日	(72)発明者	山本 哲也 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72)発明者	中 昭夫 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(74)代理人	弁理士 小谷 悅司 (外1名)

(54)【発明の名称】 表面処理樹脂成形体

(57)【要約】

【課題】 高湿度雰囲気下でも優れた耐酸素透過性を發揮し得る新たな組成物を見出して、種々の分野に適用できるガスバリア性の表面処理樹脂成形体を提供する。

【解決手段】 溶媒と、有機金属化合物および／またはその加水分解縮合物、および、カルボキシル基、水酸基およびアミド基よりなる群から選択される1種以上の官能基を有する(メタ)アクリル系重合体とを、[有機金属化合物および／またはその加水分解縮合物]／[(メタ)アクリル系重合体]が、0.5～3.0倍(重量比)となるように含む表面処理用組成物から形成された表面処理層を有し、かつ、20°C、90%RHでの酸素透過度が20cc/m<sup>2</sup>・24hrs・atm以下の表面処理樹脂成形体である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶媒と、下記必須成分

(A) 下記一般式(I)で示される有機金属化合物および/またはその加水分解縮合物、

[式中Mは金属元素、R<sup>1</sup>は同一または異なっていてもよく、水素原子、低級アルキル基、アリール基、ビニル基または炭素鎖に直結したメルカブト基、または(メタ)アクリロイル基を表し、R<sup>2</sup>は同一または異なる場合によく、水素原子、低級アルキル基、アリール基、ビニル基または炭素鎖に直結したメルカブト基、または(メタ)アクリロイル基を表し、mは0または正の整数、nは1以上の整数で、かつm+nは金属元素Mの原子価と一致する]、および

(B)カルボキシル基、水酸基およびアミド基よりなる群から選択される1種以上の官能基を有する(メタ)アクリル系重合体と、

【数1】 (A) 有機金属化合物および/またはその加水分解縮合物

$$(B) (メタ) アクリル系重合体 = 0.5 \sim 3.0$$

(重量比)

[ただし、上記(A)は、 $R^1_MO_{n/2}$  ( $R^1$ 、m、Mおよびnの意味は前記と同じ)として換算するものとする。]

となるように含む表面処理用組成物から形成された表面処理層を有し、かつ、20°C、90%RHでの酸素透過度が20cc/m<sup>2</sup>・24hrs・atm以下であることを特徴とする表面処理樹脂成形体。

【請求項2】 (メタ)アクリル系重合体(B)がポリアクリルアミドである請求項1に記載の表面処理樹脂成形体。

【請求項3】 有機金属化合物を表す一般式(I)中のmが0である請求項1または2に記載の表面処理樹脂成形体。

【請求項4】 20°C、90%RHでの酸素透過度が、20°C、0%RHでの酸素透過度の3.0倍以下である請求項1~3のいずれかに記載の表面処理樹脂成形体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に高湿度雰囲気下においても低湿度雰囲気下と同程度の耐酸素透過性を示すことができるガスバリア性表面処理層を有する表面処理樹脂積層体に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】酸素、窒素、炭酸ガス、水蒸気等の気体の透過度が極めて小さいガスバリア材は包装用材料等の分野において需要が増大している。ガスバリア性をプラスチックフィルムまたはシート等の樹脂成形体に付与するためには、①エチレン-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニリデン系共重合体、ポリメタキシリレンアジパミド等の気体不透過性素材で成形体を作成する、②これらの気体不透過性素材を他の材料にラミネートまたはコーティングする、③アルミ箔をフィルム状材料にラミネートする、④金属酸化物を蒸着する等の方法が知られている。

【0003】しかし、①の気体不透過性素材の内、エチレン-ビニルアルコール共重合体やポリメタキシリレンアジパミドは吸湿性が大きく、吸湿に伴ってガスバリア性が大幅に低下するという問題があり、塩化ビニリデン系共重合体は塩素原子を含んでいるため公害の原因となる恐れがある。また、③のアルミ箔ラミネートフィルム

【数1】

$$(B) (メタ) アクリル系重合体 = 0.5 \sim 3.0$$

(重量比)

では、包装された内容物を外から見ることができず、④の金属蒸着フィルムは可撓性等を低下させるため、包装時に蒸着層にクラックを生じ易く、ガスバリア性の低下を引き起こすという問題があった。

【0004】これらの問題を解決するために、緻密な分子構造を有し、耐候性、硬度、耐薬品性に優れたポリシリコサンを用いて、プラスチックフィルムの表面処理を行なうことが研究されている。例えば、本発明者らによってポリシリコサン系の表面処理用組成物が既に出願されている(特開平8-165365、特開平8-165366号等)。これらの発明は、アミノ基を有するシラン化合物と、アミノ基との反応性を有する化合物を必須成分とする組成物を開示しており、高湿度雰囲気下での耐水蒸気透過性や耐酸素透過性の向上に成功したものである。ただ、アミノ基を有するシラン化合物は比較的価格が高いため、高性能でありながら汎用されにくいという商業的な問題があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明では、高湿度雰囲気下でも優れた耐酸素透過性を發揮し得る新たな組成物を見出して、種々の分野に適用できるガスバリア性の表面処理樹脂成形体を提供することを課題として掲げた。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の表面処理樹脂成形体は、溶媒と、下記必須成分

(A) 下記一般式(I)で示される有機金属化合物および/またはその加水分解縮合物、

[式中Mは金属元素、R<sup>1</sup>は同一または異なる場合によく、水素原子、低級アルキル基、アリール基、ビニル基または炭素鎖に直結したメルカブト基、または(メタ)アクリロイル基を表し、R<sup>2</sup>は同一または異なる場合によく、水素原子、低級アルキル基またはアシル基を表し、mは0または正の整数、nは1以上の整数で、かつm+nは金属元素Mの原子価と一致する]、および

(B)カルボキシル基、水酸基およびアミド基よりなる

群から選択される1種以上の官能基を有する(メタ)アクリル系重合体と、

\*【0007】

\*【数2】

(A) 有機金属化合物および/またはその加水分解縮合物

(B) (メタ)アクリル系重合体

= 0.5~3.0

(重量比)

[ただし、上記(A)は、 $R^1MO_{n/2}$  ( $R^1$ 、m、Mおよびnの意味は前記と同じ)として換算するものとする。]

【0008】となるように含む表面処理用組成物から形成された表面処理層を有し、かつ、20°C、90%RHでの酸素透過度が20cc/m²・24hrs・atm以下であるところに最大の特徴を有するものである。

【0009】有機金属化合物および/またはその加水分解縮合物と、極性の高い官能基を有する(メタ)アクリル系重合体を特定比率で組み合わせることによって、高湿度雰囲気下においても低い酸素透過度のガスバリア層を形成することができる。

【0010】(メタ)アクリル系重合体(B)がポリアクリラミドである構成、有機金属化合物(I)を表す一般式中のmが0である構成は、いずれも本発明の好ましい実施態様である。20°C、90%RHでの酸素透過度が、20°C、0%RHでの酸素透過度の3.0倍以下である表面処理樹脂成形体は、より優れた耐酸素透過性を示すものとして好ましく利用できる。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の表面処理樹脂成形体は、有機金属化合物および/またはその加水分解縮合物と極性の高い官能基を有する(メタ)アクリル系重合体を必須成分とする表面処理用組成物から形成された表面処理層を有するものである。有機金属化合物は、空気中の水分等によっても起り得る加水分解縮合反応によって重合し、緻密な3次元硬化体を形成する。しかし、有機金属化合物を単独で表面処理層形成のために使用しても、脆い皮膜しか得られず、ガスバリア性を発揮することができない。一方、極性の高い官能基を有する(メタ)アクリル系重合体は、単独でも皮膜となるものが多く、また、極性官能基が水素結合を形成するので、良好なガスバリア性を発揮するが、高湿度雰囲気下では水素結合がはずれるため、極端にガスバリア性が悪化してしまう。ところが本発明者等は、両者を特定比率で組み合わせることによって、低湿度雰囲気下と高湿度雰囲気下での酸素透過度があまり変わらない良好なガスバリア性を示す表面処理層が得られることを見出した。以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明で用いられる表面処理用組成物は、高湿度雰囲気下で酸素透過度が増大するのを防ぐために、必須成分(A)として、下記一般式(I)で示される有機金属化合物および/またはその加水分解縮合物を含有していかなければならない。

$R^1_M(O R^2)$ 。

…(I)

[式中Mは金属元素、 $R^1$ は同一または異なっていても

よく、水素原子、低級アルキル基、アリール基、ビニル基または炭素鎖に直結したメルカブト基、または(メタ)アクリロイル基を表し、 $R^2$ は同一または異なっていてもよく、水素原子、低級アルキル基またはアシル基を表し、mは0または正の整数、nは1以上の整数で、かつm+nは金属元素Mの原子価と一致する。]なお、「低級アルキル基」とは、炭素数1~5のアルキル基を示すものとする。

【0013】上記一般式(I)中、金属元素Mは、Si、Ti、Zr、Alが好ましい。具体例としては、上記式中MがSiであるテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブロキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリブロキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブロキシシラン、n-ブロビルトリメトキシシラン、n-ブロビルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジブロキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、ジエチルジブロキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブロキシシラン、ヤーメルカブトプロビルトリメトキシシラン、ヤーメルカブトプロビルトリエトキシシラン、ヤーメタクリロキシプロビルトリエトキシシラン、ヤーメタクリロキシプロビルトリエトキシシラン、ヤーコロプロビルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシラン類；テトラヒドロキシシラン；テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン等のアシロキシラン類；トリメチルシラノール等のシラノール類；MがTiであるチタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテラブロキシド等のチタニウムアルコキシド類；MがZrであるジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテラブロキシド等のジルコニウムアルコキシド；MがAlであるアルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリブロキシド等のアルミニウムアルコキシド；が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることが

できる。

【0014】これらの有機金属化合物のうち、一般式(I)中のmが0であるM(OR<sup>2</sup>)<sub>n</sub>（なおM、R<sup>2</sup>およびnの意味は前記と同じ）は、反応点が多いいため速やかに緻密な皮膜を作ることができるため好ましい。このような化合物は、上記のうちのテトラアルコキシラン類、テラヒドロキシラン、テトラアセトキシラン類、チタニウムテトラアルコキシド類、ジルコニウムテトラアルコキシド類、アルミニウムトリアルコキシド類である。

【0015】表面処理用組成物を樹脂成形体にコーティングした後、縮重合させながら乾燥する際に、未反応の有機金属化合物の蒸発を防ぐためには、有機金属化合物をコーティング前に予め加水分解縮合して高分子量化しておくことが好ましい。この加水分解縮合反応は公知の酸または塩基触媒を用いることができ、また後述の溶媒中で反応させるのが有利である。なお、表面処理用組成物が、まだ加水分解縮合していない有機金属化合物を含む場合には、組成物の安定性を保持しながら加水分解縮合を促進させるために、酢酸、塩酸、硝酸等の無機酸を触媒として組成物に添加することが好ましい。あまり急激に加水分解縮合が起ると、コーティング前に組成物がゲル化してしまうことがあるからである。

【0016】本発明で用いられる表面処理用組成物の第2の必須成分は、カルボキシル基、水酸基およびアミド基よりなる群から選択される1種以上の官能基を有する(メタ)アクリル系重合体(B)である。カルボキシル基、水酸基およびアミド基は水素結合を形成するため、皮膜のガスバリア性が良好となる。また、これらの極性基は、表面処理層と、樹脂成形体あるいは樹脂成形体上に形成された他の樹脂層との密着性を良好にする働きも有する。さらに、前記必須成分(A)と混合して表面処理用組成物としても、保存安定性が良好である。これらの極性基を持たないか、または(メタ)アクリル系でない重合体を用いた場合には、組成物の安定性が悪く、必須成分(A)と重合体とが分離したり、ゲル化してしまうため好ましくない。組成物の安定性が悪いと、樹脂成形体上にコーティングして表面処理層を形成する際に、均一な皮膜を得ることができなくなったり、コーティングそのものが困難になってしまうからである。これらの観点から、本発明では、カルボキシル基、水酸基およびアミド基よりなる群から選択される1種以上の官能基を有する(メタ)アクリル系重合体を、第2の必須成分(B)とした。

【0017】(メタ)アクリル系重合体は、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する单量体、すなわち(メタ)アクリル系单量体から合成される。そして、その单量体の一部または全部が、アクリロイル基またはメタクリロイル基と共に、カルボキシリ基、水酸基およびアミド基よりなる群から選択される1種以上の官能基を

有する単量体（単量体B-1とする）であることが必要である。

【0018】カルボキシル基含有単量体としては、アクリル酸またはメタクリル酸が、水酸基含有単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、カブロラクトン変性ヒドロキシ(メタ)アクリレート(例えば、ダイセル化学工業社製: ブラクセルFM)等が、アミド基含有単量体としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチルアルコキシ(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソブロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルプロピル(メタ)アクリルアミド、等が挙げられる。これらの単量体B-1のうちの1種または2種以上を混合して単量体成分として用いることができる。

20 [0019] (メタ) アクリル系重合体を合成するため  
に、上記単量体B-1と共に、その他の(メタ)アクリ  
ル系単量体(単量体B-2とする)を用いてもよい。单  
量体B-2の具体例としては、メチル(メタ)アクリレ  
ート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)  
アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブ  
チル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリ  
レート、第3級ブチル(メタ)アクリレート、2-エチ  
ルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)ア  
クリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロ  
30 ヘキシル(メタ)アクリレート、メチルシクロヘキシル  
(メタ)アクリレート、第3級ブチルシクロヘキシル  
(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキル  
エステル；グリシジル(メタ)アクリレート等のエボキ

シ基含有单量体；メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート等の（メタ）アクリロイルオキシアルキルアシッドフォスフェート類またそのアルキレンオキシド付加物、（メタ）アクリロイルオキシアルキルアシッドフォスファイト類またはそのアルキレンオキシド付加物、グリシジル（メタ）アクリレートやメチルグリシジ

40 ル(メタ)アクリレート等エポキシ基含有ビニル系モノマーとリン酸または亜リン酸あるいはこれらの酸性エステル類とのエステル化合物等のリン酸基含有単量体; N,N'-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート; スルホエチル(メタ)アクリレート; (メタ)アクリロニトリル; 2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2,2',4-トリヒドロキシベンゾフェノンとグリシジル(メタ)アクリレートとを反応して得られる2-ヒドロキシ-4-[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ]ベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-[3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシ

プロポキシ]ベンゾフェノン等の紫外線吸収性单量体等が挙げられる。

【0020】なお、若干量(单量体成分中10重量%以下程度)であれば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族单量体；酢酸ビニル等のビニルエステル；ビニルビリジン、ビニルイミダゾール等の窒素含有单量体；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハログン含有单量体；ビニルエーテル；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のスルホン酸基含有单量体等の(メタ)アクリル系单量体以外の单量体を共重合させてもよい。

【0021】必須成分(B)の(メタ)アクリル系重合体の中で好ましいものは、上記单量体(B-1)のどれか1種の单量体の单独重合体、または(B-1)中の2種以上の单量体の共重合体である。また、(B-1)中の1種以上の单量体と(B-2)の1種以上の单量体と\*

(A)有機金属化合物および/またはその加水分解縮合物

(B)(メタ)アクリル系重合体

=0.5~3.0

(重量比)

[ただし、上記(A)は、 $R^1MO_{n/2}$  ( $R^1$ 、m、Mおよびnの意味は前記

と同じ)として換算するものとする。]

【0025】となるように含有することが必要である。(A)/(B)が0.5より小さく、高湿度雰囲気下でのガスバリア性が悪くなる。しかし、(A)が(B)の3.0倍を超えると、(B)、すなわち極性基を有する(メタ)アクリル系重合体が少なくなるので、ガスバリア性そのものが不充分となるため好ましくない。より好ましい比率は、(A)/(B)が1.5~2.0の範囲である。

【0026】本発明で用いられる表面処理用組成物は、上記必須成分(A)および(B)の他に、溶媒を含み、溶液状となっている。溶媒が存在することにより加水分解縮合反応が進行し易く、また樹脂成形体上にコーティングする際にも取り扱い易いためである。なお、コーティング後に溶媒は揮発してしまうので、表面処理樹脂成形体の表面処理層には溶媒は存在していない。

【0027】溶媒としては特に限定されないが、必須成分(A)および(B)を溶解する、もしくは分散させ得る溶媒が好ましい。例えば、メタノール、エタノール、2-ブロノール、ブタノール、エチレングリコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、その他、テトラヒドロフラン、ブロビルエーテル、水等があげられ、これらの1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0028】溶媒の量は、コーティングする際に取り扱い易く、また皮膜化する際に、硬化と乾燥が進行し易いように、適宜設定すればよいが、組成物の固形分を5~

\*の共重合体も好ましく用いられるが、(B-1)中の1種以上の单量体の使用量は、(B-2)の1種以上の单量体の使用量より多くすることが、重合体中の極性官能基を増やすために好ましい。

【0022】(メタ)アクリル系重合体のなかで最も好ましいものはポリアクリルアミドであり、表面処理用組成物の保存安定性やガスバリア性、湿度依存性等の特性が非常に優れている表面処理層を形成することができる。またアミド基の極性が大きいので、難接着性のポリオレフィン系成形体であってもコロナ放電処理等を施すと、表面処理層が良好に密着する。

【0023】表面処理用組成物は、必須成分(A)の有機金属化合物および/またはその加水分解縮合物と、必須成分(B)の(メタ)アクリル系重合体とを、

【0024】

【数3】

5.0重量%とすることが好ましい。5重量%より少ないと、厚ぬりが難しく、希薄すぎて乾燥に時間がかかる。5.0重量%を超えて、保存安定性が悪化することがある。

【0029】表面処理用組成物の調製方法は特に限定されない。また、組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、硬化触媒、濡れ性改良剤、可塑剤、消泡剤、増粘剤等の無機・有機系各種添加剤を必要に応じて添加してもよい。

【0030】本発明の表面処理樹脂成形体は、これまで説明してきた表面処理用組成物を、樹脂成形体に直接または他の層を介して塗工等の手段で層状とし、乾燥させて表面処理層を形成したものである。樹脂成形体の形状としては、公知の方法で成形したフィルムやシート、あるいは容器等、特に限定されない。また表面処理層は、少なくとも樹脂成形体のいずれか一方の面上に、形成されればよい。

【0031】樹脂成形体を製造するための素材樹脂としては、例えば、エチレン-ビニルアルコール共重合体；ポリ塩化ビニリデン系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタート、ポリエチレンイソフタート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタートやこれら共重合体等のポリエステル系樹脂；ポリオキシメチレン；ポリアミド系樹脂；ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリカーボネート、セロファン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリフェニレンスルフォン、ポリスルフォン、ポリエーテルケトン、アイオノマー樹

脂、ポリビニルアルコール、フッ素樹脂等の熱可塑性樹脂；メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、アルキド樹脂、ユリア樹脂、珪素樹脂等の熱硬化性樹脂；ゴム類等が挙げられ、これらは公知の帶電防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、着色剤等の添加剤を含んでいてもよい。

【0032】また2種以上の樹脂が複合・積層された成形体であってもかまわない。例えば、表面処理層と樹脂成形体との密着性を向上させるために使用するアンカーコート層が樹脂成形体上に塗布したもの、異種素材のフィルムを2層以上積層したものなどである。積層手段としては、公知の接着剤を用いるドライラミネートや、エクストルージョンラミネート法、ホットメルトラミネート法、コーティング法等を採用することができる。

【0033】樹脂成形体上に直接表面処理層を形成するときは、樹脂成形体と表面処理層の密着性を向上させるために、コロナ処理やグロー放電処理等の表面活性化処理を行ってもよい。

【0034】一方、樹脂成形体上に直接表面処理層を形成せずに、他の層を介して表面処理層を形成した形態のものも、本発明の表面処理樹脂成形体に含まれる。このときの「他の層」としては、表面処理層と樹脂成形体との密着性を向上させるために使用するアンカーコート層や、ガスバリア性を更に向上させるための金属蒸着層、意匠性を付与するための紙等が挙げられる。

【0035】表面処理用組成物をコーティングする方法としては特に限定されず、ロールコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、ダイコーティング法、スプレーコーティング法、カーテンフローコーティング法等、あるいはこれらを組み合わせた方法を採用するとよい。乾燥方法も、特に限定されない。

【0036】表面処理層の厚みは、乾燥後で0.01～20μm程度が好ましい。0.01μmより薄いと皮膜が均一にならずピンホールが発生し易い。一方20μmより厚くするとクラックが生じ易くなるので好ましくない。10μm以下とすることが好ましく、より好ましい厚みは5μm以下である。

【0037】本発明の表面処理樹脂成形体は、20°C、90%RHでの酸素透過度が、20cc/m<sup>2</sup>・24hrs・atm以下でなければならない。この値を超えるようでは、高湿度雰囲気下での酸素透過度が低いとは言えないからである。また、20°C、90%RHでの酸素透過度が、20°C、0%RHでの酸素透過度の3.0倍

以下であることが好ましい。すなわち、20°C、0%RHでの酸素透過度OP1、20°C、90%RHでの酸素透過度をOP2とし、「OP2/OP1」を「酸素透過度の上昇度」と定義したとき、この上昇度が3.0倍以下であることが好ましいということである。低湿度雰囲気下での酸素透過度が、高湿度雰囲気下になっても極端に増大してしまわないことを示す目安となる。

#### 【0038】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳述する  
10 が、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。なお実施例で用いた特性の評価方法は、下記の通りである。

【0039】〈保存安定性〉表面処理用組成物を作成した後、23°Cで保存した時、4日以上ゲル化しなかったものを○、3日以内にゲル化してしまったものを×とした。

【0040】〈透明性〉積層フィルムを目視により比較し、積層前と比較して透明度に差がないものを○とし、  
20 白濁等の濁りを生じたものを×とした。

【0041】〈酸素透過度〉20°Cで、0%RHのときと90%RHのときについて、MOCON社製の酸素透過率測定装置を用いて酸素透過度を測定した。表中の測定値の単位はcc/m<sup>2</sup>・24hrs・atmである。

#### 【0042】実施例1

室温で攪拌しながら、水にポリアクリルアミド（分子量7～10万、以下PAAmと略す）を溶解させて、15重量%PAAm水溶液を作成した。この水溶液に、テトラメトキシシラン（以下MSと略す）を、SiO<sub>2</sub>/PAAmが0.67（重量比）となるように加えた。また触媒として酢酸をMSの0.1モル%となるように加えた。透明な均一溶液になるまで攪拌を続け、表面処理用組成物1を得た。この組成物を12μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥後の厚みが3μmになるようにコーティングした後、100°Cで5分間乾燥し、さらに60°Cで3日間熟成して、表面処理樹脂成形体1を得た。特性評価結果を表1に示した。

【0043】実施例2～11および比較例1～5  
表1に示したように種々の条件を変えた以外は、実施例1と同様にして表面処理樹脂成形体を得た。特性試験評価結果を表1に示した。

#### 【0044】

#### 【表1】

	有機金属化合物 (A)	重合体 (B)	(A) (B)	触媒	保 存 安定性	外観	酸素透過度: 20°C		上昇度 (倍)
							0%RH	90%RH	
実 施 例	1 MS	PAAm	0. 67	酢酸	○	透明	1. 0	2. 4	2. 4
	2 M51	PAAm	0. 88	塩酸	○	透明	2. 5	3. 1	1. 2
	3 M51	HEA-MMA	0. 88	塩酸	○	透明	13. 0	18. 5	1. 4
	4 ES	PAAm	0. 58	硝酸	○	透明	4. 9	8. 5	1. 7
	5 E40	PAAm	0. 68	酢酸	○	透明	3. 7	8. 4	2. 3
	6 MS-GPS	PAAm	0. 78	酢酸	○	透明	5. 7	9. 2	1. 6
	7 MS	PAAm	2. 50	-	○	透明	7. 8	12. 6	1. 6
	8 ES-TBO	HEA-MMA	0. 60	-	○	透明	14. 0	18. 5	1. 3
	9 MS-MTS	PAAm	0. 70	-	○	透明	5. 5	9. 0	1. 6
	10 MS	PAAm	1. 00	酢酸	○	透明	10. 1	15. 3	1. 6
	11 MS	PA	2. 00	酢酸	○	透明	1. 5	4. 3	2. 9
比 較 例	1 MS	-	-	酢酸	×	透明	84	82	1. 0
	2 -	PAAm	-	-	○	透明	2. 3	83	36. 1
	3 MS	PAAm	4. 00	酢酸	×	透明	83	82	1. 0
	4 MS	PAAm	0. 20	酢酸	○	透明	2. 5	82	32. 8
	5 MS	PVA	0. 67	酢酸	×	透明	3. 5	17. 9	5. 1

【0045】なお表1において、表面処理用組成物の表現には、下記の略号を用いた。

MS : テトラメトキシシラン

M51 : 「M-シリケート51」(多摩化学  
製; テトラメトキシシランのオリゴマー)

ES : テトラエトキシシラン

E40 : 「シリケート40」(多摩化学製; テ  
トラエトキシシランのオリゴマー)

MS-GPS : テトラメトキシシランとアーチ  
ギシプロピルトリメトキシシランとの共加水分解縮合  
物(MS:GPS=8:2(重量比))

ES-TBO : テトラエトキシシランとチタニウムテ  
トラブトキシドの共加水分解縮合物(ES:TBO=9:1  
(重量比))

MS-MTS : テトラメトキシシランとメチルトリメ  
トキシシランとの共加水分解縮合物(MS:MTS=8:2  
(重量比))

PAAm : ポリアクリルアミド

HEA-MMA : 2-ヒドロキシエチルアクリレートと  
メチルメタクリレートとの共重合体(HEA:MMA=9:1  
(重量比))

PA : ポリアクリル酸

PVA : ポリビニルアルコール

#### 【0046】

30 【発明の効果】本発明の表面処理樹脂成形体は、有機金属化合物および/またはその加水分解縮合物と、極性官能基を有する(メタ)アクリル系重合体を組み合わせることによって、高湿度雰囲気下であっても充分な耐酸素透過性を有する表面処理層を樹脂成形体上に形成したものである。本発明の表面処理樹脂成形体は、低湿度雰囲気下と高湿度雰囲気下で同程度のガスバリア性を発現するため、高湿度雰囲気下で酸素を遮断する必要のある包装用材料として、あるいは他の各種分野において好適に用いることができる。